

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

com. US 4,077,912

1

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

B 01 j, 11/06  
C 07 c, 5/18  
C 07 c, 51/24  
C 07 c, 121/32

⑤2

Deutsche Kl.:

12 g, 11/06  
12 o, 19/01  
12 o, 21

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 351 151

⑫

Aktenzeichen. P 23 51 151.5

⑬

Anmeldetag: 11. Oktober 1973

⑭

Offenlegungstag: 18. April 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 12. Oktober 1972

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 296759

⑤4

Bezeichnung: Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: The Standard Oil Co., Cleveland, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Türk, D., Dr.rer.nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
4000 Düsseldorf

⑦2

Als Erfinder benannt: Dolhyj, Serge Roman, Parma; Milberger, Ernest Carl, Solon;  
Ohio (V.St.A.)

DT 2351151

Anmelder: The Standard Oil Company, Midland Building,  
Cleveland, Ohio 44 115 / USA

2351151

49 095-BR

### Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen neuen Katalysator, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen Verwendung bei der Oxydation, Ammonoxydation oder oxydativen Dehydrierung eines Olefins mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen; sie betrifft insbesondere neue Katalysatoren, die aus einem im wesentlichen inerten Träger und einem fest haftenden äußeren Überzug aus einem katalytisch aktivem Material bestehen und sich für exotherme Reaktionen ausgezeichnet eignen.

Die Verwendung von Trägern für Katalysatoren ist an sich bekannt. Im üblichen Sinne handelt es sich bei dem Träger normalerweise um eine sehr kleine Partikel, die eine Unterlage für das katalytisch aktive Material bildet. Ein solcher auf einen Träger aufgebrachter Katalysator wird dann zu einer Tablette agglomeriert, die eine im wesentlichen gleichförmige Katalysatorzusammensetzung aufweist.

Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich von diesem Stand der Technik insofern, als erfindungsgemäß ein massiver Träger verwendet und damit eine inhomogene Katalysatorzusammensetzung erhalten wird.

409816/1179

Es sind bereits Katalysatoren bekannt, bei denen die Träger mit Aufschlämmungen imprägniert werden (vgl. z.B. die US-Patentschrift 3 172 893). Bei Verwendung solcher Aufschlämmungen wird das Trägermaterial eher imprägniert als damit überzogen (vgl. Spalte 3, Zeilen 46 bis 48, der genannten US-Patentschrift). Es sind auch bereits Katalysatoren aus einem Übergangsmetalloxyd hergestellt worden durch Adsorption von Wasser an einem Träger und Mischen des Übergangsmetalloxyds mit dem Träger in einem Mischer, um das katalytische Oxyd auf dem Träger zu homogenisieren (vgl. z.B. die US-Patentschrift 3 671 432).

Die erfindungsgemäß verwendeten, im wesentlichen inerten Trägermaterialien sind im Handel erhältlich oder sie können bequem hergestellt werden. In der US-Patentschrift 3 145 183 ist die Herstellung von Trägerkugeln beschrieben, die sich für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen. Geeignete Trägermaterialien können auch in der Weise hergestellt werden, daß man ein geeignetes Trägermaterial auf die gewünschte Form zusammenpreßt.

Katalytisch aktive Materialien, die für die vorliegende Erfin-

dung von speziellem Interesse sind, sind bekannt. So sind beispielsweise in der US-Patentschrift 2.904.580 Katalysatoren beschrieben, welche Oxyde von Wismut und Molybdän enthalten. In der US-Patentschrift 3.226.422 sind Katalysatoren beschrieben, die Oxyde von Eisen, Wismut, Phosphor und Molybdän enthalten. In der US-Patentschrift 3.642.930 sind die Oxyde eines Alkalimetalls, von Wismut, Eisen und Molybdän enthaltende Katalysatoren sowie die mit diesen Katalysatoren durchgeführten Reaktionen beschrieben. Katalysatoren, welche die Oxyde von Molybdän, Vanadin und Wolfram enthalten, sind in der US-Patentschrift 3.567.773 und in den belgischen Patentschriften 775.251 und 774.329 beschrieben. Diese Katalysatoren werden normalerweise in stark exothermen Reaktionen eingesetzt. Eine dritte Gruppe von Katalysatoren enthält mindestens die Oxyde von Antimon und Molybdän. Diese Katalysatoren werden <sup>in</sup> Oxydationsreaktionen eingesetzt, wie sie in den US-Patentanmeldungen Nr. 67.269, 177.105 und 350.660 beschrieben sind.

Das Wesen der vorliegenden Erfindung besteht weder in der Art des katalytisch aktiven Materials noch in der Art des jeweiligen Trägermaterials, sondern in der spezifischen Kombination dieser beiden Aspekte des Katalysators in der Weise; daß ein

neuer Katalysator erhalten wird, der sich besonders gut für die Verwendung in stark exothermen Reaktionen eignet.

Die Schwierigkeiten, die bei einer exothermen Reaktion auftreten, die unter Verwendung eines Fixbettes durchgeführt wird, sind bekannt. Das Grundproblem besteht darin, daß die gebildete Wärme durch normale Wärmeübertragungsverfahren nicht abgeleitet werden kann. Dementsprechend kann die Temperatur der Reaktion nicht kontrolliert werden. Auch entstehen "heiße Zonen" in der Reaktion, in denen keine brauchbare Umsetzung erfolgt. Durch die vorliegende Erfindung sollen diese Probleme durch Verwendung eines neuen Katalysators, der bequem hergestellt werden kann, gemildert bzw. beseitigt werden.

Es wurde nun gefunden, daß stark exotherme Reaktionen leichter kontrolliert werden können, wenn man einen Katalysator verwendet, der besteht aus (a) einem inerten Träger mit einem Durchmesser von mindestens etwa 20 Mikron, der eine äußere Oberfläche aufweist und (b) einem Überzug aus einem katalytisch aktiven Material auf der äußeren Oberfläche des Trägers, der fest an der äußeren Oberfläche des Trägers haftet. Diese Katalysatoren können bequem hergestellt werden und durch ihre

Verwendung ist es möglich, stark exotherme Reaktionen in einem Fixbettreaktor leichter durchzuführen.

Der erfindungsgemäße Katalysator wird durch die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine Ansicht des erfindungsgemäßen Katalysators, der aus einer Kugel besteht, deren gesamte äußere Oberfläche mit dem katalytisch aktiven Material überzogen ist;

Fig. 2 eine Querschnittsansicht durch den kugelförmigen Katalysator gemäß Fig. 1, wie sie beim Durchschneiden des kugelförmigen Katalysators in der Mitte erhalten wird. Der erfindungsgemäße Katalysator besteht aus einem inneren Kern aus dem inerten Trägermaterial und einem äußeren Überzug aus dem katalytisch aktiven Material. Wie aus der Fig. 2 ersichtlich, ist das katalytisch aktive Material auf der Außenseite des Trägers verteilt, es ist jedoch nicht gleichförmig innerhalb der Tablette verteilt und die Tablette ist auch nicht damit imprägniert, wenngleich in einer schmalen Zone an der Grenzfläche zwischen dem katalytisch aktiven Material und dem Trägermaterial

wahrscheinlich eine gewisse Vermischung der beiden Feststoffe auftritt, diese Zone ist jedoch extrem schmal.

Die Komponenten des erfindungsgemäßen Katalysators sind nicht neu und können aus einer großen Vielzahl von Materialien ausgewählt werden, die an sich bekannt sind. Wie oben angegeben, enthält der erfindungsgemäße Katalysator normalerweise zwei voneinander getrennte Teile, einen im wesentlichen inerten Träger und ein katalytisch aktives Material.

Der im wesentliche inerte Träger kann aus den verschiedensten verfügbaren Materialien ausgewählt werden. Dieses Trägermaterial ist massiv und muß einen Durchmesser von mindestens etwa 20 Mikron aufweisen. Bevorzugte Träger haben einen Durchmesser von etwa 0,08 bis etwa 1,27 cm ( $1/32$  bis  $1/2$  inch), bezüglich der Größe des Trägermaterials bestehen jedoch keinerlei Beschränkungen. Das Trägermaterial muß mindestens teilweise porös sein. Darunter ist zu verstehen, daß das Trägermaterial so ist, daß eine Flüssigkeit eindringen kann. Bevorzugte Trägermaterialien sind in der Lage, mindestens etwa 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des Trägers, zu adsorbieren.



Eine der wesentlichen Variablen in einem Reaktor ist der Druckabfall. Die vorliegende Erfindung kann dazu verwendet werden, den Druckabfall minimal zu halten durch Verwendung von kugelförmigen Katalysatoren. Diese kugelförmigen Katalysatoren können hergestellt werden durch Verwendung eines kugelförmigen Trägermaterials und gleichmäßige Verteilung des katalytisch aktiven Materials auf der äußeren Oberfläche des Trägers. Obgleich erfindungsgemäß jedes beliebige Trägermaterial verwendet werden kann, sind bestimmte Trägermaterialien bevorzugt. Zu den bevorzugten Trägermaterialien gehören Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd, Aluminiumoxyd-Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Titandioxid und Zirkoniumoxyd. Unter diesen Trägern besonders bevorzugt sind Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd und Aluminiumoxyd-Siliciumdioxid.

Bei der zweiten Komponente des erfindungsgemäßen Katalysators handelt es sich um das katalytisch aktive Material. Dieses für die erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendete Material ist ebenfalls nicht neu und seine Herstellung ist in den bereits oben genannten Vorveröffentlichungen beschrieben. In den erfindungsgemäßen Katalysatoren kann praktisch jedes

beliebige katalytische Material verwendet werden. Obgleich die Klasse der Katalysatoren praktisch unbegrenzt ist, hat die Erfahrung gezeigt, daß die vorliegende Erfindung besonders gut geeignet ist für die Verwendung von Katalysatoren, die katalytisch aktive Metalloxyde enthalten. Deshalb ist die Anwendung der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von Metalloxydkatalysatoren oder Katalysatorvorläufern, die in Oxydkatalysatoren umgewandelt werden, bevorzugt.

Die bevorzugten Katalysatoren der Erfindung enthalten in der katalytisch aktiven Komponente Oxyde von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Tl, Sn, Sb, Bi, P und As. Unter diesen Katalysatoren sind diejenigen bevorzugt, welche mindestens die Oxyde von Antimon und Molybdän enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind diejenigen Katalysatoren, die in der aktiven Komponente des Katalysators mindestens die Oxyde von Vanadin, Wolfram und Molybdän enthalten. Eine dritte Klasse von wichtigen Katalysatoren sind solche Katalysatoren, die mindestens die Oxyde von Wismut und Molybdän enthalten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können praktisch alle beliebigen Mengenverhältnisse von Träger zu katalytisch aktivem Material enthalten. Die diesbezüglichen Grenzen sind lediglich durch die relative Fähigkeit des Katalysator- und Trägermaterials, sich aneinander anzupassen, bestimmt. Bevorzugte Katalysatoren enthalten etwa 10 bis etwa 100 Gew.-% des katalytisch aktiven Materials, bezogen auf das Gewicht des Trägers.

Ein sehr interessanter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Möglichkeit, den Katalysator/<sup>-Träger</sup> mit zwei oder mehreren spezifischen Katalysatoren überziehen zu können. Bei Durchführung geeigneter Reaktionen und Verwendung selektiver Katalysatoren können gleichzeitig oder abwechselnd zwei Reaktionen durchgeführt werden, wodurch die Brauchbarkeit des Reaktors erhöht wird.

Nachdem vorstehend die speziellen Komponente des erfindungsgemäßen Katalysators beschrieben worden sind, wird nachfolgend die Herstellung dieser Katalysatoren beschrieben. Die Herstellung dieser Katalysatoren kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Das Grundverfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren besteht darin, das Trägermaterial mit einer

Flüssigkeit teilweise zu benetzen. Der Träger darf auf der äußeren Oberfläche der Gesamtmasse nicht feucht sein. Er sollte fingertrocken sein. Wenn der Träger feucht ist, dann agglomeriert sich das katalytisch aktive Material zu getrennten Aggregaten, wenn man versucht, den Träger damit zu beschichten. Diese teilweise feuchten Träger werden dann mit einem Pulver des katalytisch aktiven Materials in Kontakt gebracht und die Mischung wird langsamerührt, bis der Katalysator gebildet ist. Das langsame Rühren wird am zweckmäßigsten in der Weise durchgeführt, daß man den teilweise feuchten Träger in eine rotierende Trommel einführt und das katalytisch aktive Material zusetzt, bis es vom Träger nicht mehr aufgenommen wird. Dies kann sehr wirtschaftlich durchgeführt werden.

Bei der zum Benetzen bzw. Befeuchten des Trägers verwendeten Flüssigkeit kann es sich um anorganische oder organische Flüssigkeiten handeln und dies hängt im wesentlichen von dem Typ des verwendeten katalytisch aktiven Materials ab. Die Flüssigkeit und das katalytisch aktive Material müssen einen verhältnismäßig hohen Anziehungsgrad füreinander haben. Wenn beispielsweise ein hydrophiles katalytisch aktives Material ver-

wendet wird, kann zum Benetzen des Trägers Wasser verwendet werden. Wenn andererseits ein hydrophobes katalytisch aktives Material verwendet wird, kann ein organisches Lösungsmittel, wie Petroläther, verwendet werden. Die bevorzugte Flüssigkeit ist Wasser.

Der erfindungsgemäße Katalysator wird insbesondere hergestellt, indem man (a) einen im wesentlichen inerten Träger mit einem Durchmesser von mindestens etwa 20 Mikron mit einem Überschuß an Flüssigkeit in der Weise in Kontakt bringt, daß die Flüssigkeit von dem Träger adsorbiert wird unter Bildung eines feuchten (benetzten) Trägers, (b) den feuchten bzw. benetzten Träger trocknet unter Bildung eines teilweise feuchten (benetzten) Trägers, wobei der teilweise feuchte bzw. benetzte Träger als ein solcher definiert ist, auf dessen äußerer Oberfläche die Flüssigkeit nicht in Erscheinung tritt, an dem jedoch mindestens ein Teil der Flüssigkeit adsorbiert ist, (c) den teilweise feuchten bzw. benetzten Träger mit einem Pulver eines katalytisch aktiven Materials mit einer Partikelgröße von weniger als etwa 500 Mikron in Kontakt bringt und (d) die Mischung aus den teilweise benetzten (feuchten) Träger und

dem katalytisch aktiven Material langsam rührt zur Herstellung des Katalysators. Aus den vorstehenden Angaben ist leicht zu ersehen, daß die ersten beiden Stufen miteinander kombiniert werden können durch Zugabe einer abgemessenen Menge an Flüssigkeit, die einen teilweise benetzten bzw. befeuchteten Träger liefert. Es besteht dann keine Notwendigkeit für die Durchführung der Zwischentrocknungsstufe. Nach der Durchführung der oben angegebenen Stufen bei der Katalysatorherstellung können andere Trocknungs- und Aktivierungsstufen zur Herstellung der gewünschten Katalysatoren angewendet werden. Diese Stufen sind an sich bekannt und werden erfindungsgemäß nicht wesentlich geändert.

Das Wesen der vorliegenden Erfindung besteht vielmehr darin, daß das katalytisch aktive Material und das Trägermaterial in der Weise miteinander kombiniert werden, daß ein besonders wirksamer Katalysator für stark exotherme Reaktionen erhalten wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Vergleichsbeispiele A und B und Beispiel 1Katalysatorvergleich bei der Maleinsäureanhydridreaktion

Es wurde ein katalytisch aktives Material der Formel  $\text{SbMo}_3\text{V}_{0,1}\text{O}_{x+W}^{0,06}$  hergestellt. Der Katalysator wurde in parallelen Reaktionen zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Butadien unter Verwendung eines Reaktors eingesetzt, der aus einem Rohr mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2 inch) aus rostfreiem Stahl bestand und 20 ccm Katalysator enthielt. Das Butadien/Luft-Verhältnis betrug 1/21 und die Kontaktzeit betrug 3,3 Sekunden. Die übrigen Verfahrensbedingungen und Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Der Katalysator des Vergleichsbeispiels A wurde als reines katalytisch aktives Material verwendet. Der Katalysator des Vergleichsbeispiels B war ein reiner aktiver Katalysator, physikalisch gemischt mit 40 % Siliciumdioxid. Bei dem Katalysator des Beispiels 1 handelte es sich um einen erfindungsgemäßen überzogenen Katalysator, bei dem 40 Gew.-% des Katalysators des Vergleichsbeispiels B, bezogen auf das Gewicht des Trägers, in Form eines Überzugs auf Siliciumdioxid-

kugeln mit einem Durchmesser von 0,32 cm (1/2 inch) aufgebracht wurden.

Der überzogene Katalysator wurde hergestellt durch Zugabe von 4 g Wasser zu 50 g Siliciumdioxydkugeln und langsame Zugabe von 20 g des gepulverten (ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,09 mm (160 mesh) passierenden) katalytisch aktiven Materials zu den teilweise benetzten Siliciumdioxydkugeln, während die Kugeln in einem Glaskolben rotierten, der um eine gegenüber der Horizontalen schwach geneigte Achse gedreht wurde. Durch diese Rotationswirkung entstand eine ausreichende Bewegung (Rührung), so daß das katalytisch aktive Material auf dem Siliciumdioxydträger einen im wesentlichen gleichmäßigen Überzug bildete. ~~Der aktive Katalysator drang nicht in den Träger ein.~~

Für jede der Reaktionen wurde die Exothermie bestimmt durch Aufzeichnen der Badtemperatur und der Temperatur im Zentrum der Reaktion unter Verwendung eines Thermoelementes. Die bei Verwendung dieser Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben.



Tabelle I

Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen überzogenen  
Katalysator und bekannten Katalysatoren

Beispiel	Form des Katalysators	Temperatur in °C (°F)		
		des Bades	des Thermoelementes	Exothermie
Vergl.-beisp. A	100 % aktiv	360 (680)	396,5 (746)	36,5 (66)
Vergl.-beisp. B	60 % aktiv 40 % Siliciumdioxid	366 (690)	404 (760)	38 (70)
1	überzogen	399 (750)	404 (760)	5 (10)

Die Daten der vorstehenden Tabelle I zeigen, daß die Exothermie bei Verwendung der überzogenen Katalysatoren um mehr als das 6-fache verringert wurde.

Vergleichsbeispiel C und Beispiele 2 bis 5

Verschiedener Beschichtungsprozentsatz

Es wurde ein Katalysator der Formel  $\text{SbMo}_3\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{0,1}\text{O}_x + \text{W}_{0,06}^{\circ}$

hergestellt durch Erhitzen einer wässrigen Aufschlämmung von  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und W-Metall und anschließende Zugabe von

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Die Aufschlammung wurde dann bei einer Trommeloberflächentemperatur von 124 bis 127°C (255 bis 260°F) in einer Trommel zweifach getrocknet. Das getrocknete Material enthielt 0,55 % Feuchtigkeit. Das dabei erhaltene Produkt blieb zu 24,1 % auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,60 mm (30 mesh) zurück, passierte zu 40,9 % ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,60 mm (30 mesh) und blieb auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,30 mm (50 mesh) zurück und es passierte zu 35,0 % ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,30 mm (50 mesh).

Bei dem verwendeten Träger handelte es sich um Alundum-Kugeln mit einem Durchmesser von 0,32 cm (1/8 inch), die von der Firma Norton Chemical Company unter der Handelsbezeichnung SA203 vertrieben werden. Die Kugeln wurden 15 Minuten lang in Wasser von Raumtemperatur eingetaucht und getrocknet, indem man sie auf ein Papierhandtuch legte. Von 100 g Träger wurden 10,6 g  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen. Dies entsprach einer 100 %igen Adsorption, wobei der trockene Träger als 0-%ige Adsorption bezeichnet wurde. Unter Verwendung einer Heißluftpistole wurden Teile der Kugeln mit einer 100 %igen Adsorption getrocknet unter Bildung von Trägern mit einer 75 %igen  $\text{H}_2\text{O}$ -

Adsorption, einer 50 %igen  $H_2O$ -Adsorption und einer 25 %igen  $H_2O$ -Adsorption.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren wurden nach den in den obigen Beispielen beschriebenen Verfahren hergestellt. Der teilweise benetzte Träger wurde in einem Glaskolben rotiert und das katalytisch aktive Material wurde zugegeben, bis kein weiterer aktiver Katalysator aufgenommen wurde. Der Katalysator wurde über Nacht bei  $110^{\circ}C$  getrocknet und dann vorsichtig auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,84 mm (20 mesh) geschüttelt und daran haftende Feinteile von aktiven Material wurden sofort entfernt.

Die Abriebsbeständigkeit der Katalysatoren wurde bestimmt durch Wiegen des Katalysators, anschließendes starkes Bewegen (Rühren) des oben hergestellten Katalysators auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,84 mm (20 mesh) für einen Zeitraum von 3 Minuten. Der Gewichtsverlust wurde als Verlust an aktivem Material angesehen. Der prozentuale Verlust an aktiven Katalysator wurde bestimmt durch Abziehen des Endgewichtes des aktiven Katalysatormaterials in dem Katalysator von dem Anfangsgewicht des aktiven Katalysators, dividiert durch das Anfangs-

gewicht des Katalysators und multipliziert mit 100.

Das Vergleichsbeispiel C zeigt eine unerwünschte Katalysatorherstellung, bei der ein trockener Träger verwendet wurde. Die Abriebsbeständigkeit dieses Katalysators war unannehmbar.

Der Prozentsatz der Wasseradsorption, das Gewicht des aktiven Materials vor und nach dem Abriebsbeständigkeitstest und der Prozentsatz des Verlustes an aktivem Katalysator in dem Abriebsbeständigkeitstest sind in der folgenden Tabelle II angegeben.

Beim Durchschneiden der erfindungsgemäßen Katalysatoren in der Mitte wurde beobachtet, daß die Alundumkugeln nicht mit dem Katalysator imprägniert waren, sondern nur einen Überzug aus aktivem Katalysator auf der Oberfläche enthielten. Nach 1000-stündigem Einsatz bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid war dieser äußere Überzug noch vorhanden, ohne daß das aktive Material in das Innere diffundierte.

Tabelle II

Katalysatoren, hergestellt aus Trägern unter Ver-  
wendung von verschiedenen H<sub>2</sub>O-Adsorptionen

Beispiel	H <sub>2</sub> O-Ad- sorption (%)	Gewicht des aktiven Materials/ 25 g Träger		Gewichts- verlust (%)
		Sofort nach der Herstellung	Nach dem Ab- riebstest	
Vergl.- beisp. C	0	4,48	2,12	53
2	25	6,82	4,78	29,9
3	50	14,20	12,98	8,6
4	75	24,08	22,40	7,0
5	100	24,44	23,80	2,5

Aus den Daten der vorstehenden Tabelle II ist zu ersehen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren mit einem hohen Prozentsatz an katalytisch aktivem Material hergestellt werden können, die eine hohe Abriebsbeständigkeit aufweisen.

Beispiel 6

Herstellung eines Bi und Mo in dem aktiven Katalysatormaterial  
enthaltenden Katalysators

Auf die gleiche Weise wie in den obigen Beispielen wurde ein aktiver Katalysator aus 87,3 %  $K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$  und 12,7 %  $SiO_2$  zum Beschichten von 2,0 bis 0,60 mm (10 bis 30 mesh)-Alundum (SA203) verwendet. Das Alundum wurde mit Wasser befeuchtet bis zu einer 75 %igen Wasseradsorption und der aktive Katalysator mit einer Größe von weniger als 0,074 mm (200 mesh) wurde in Form einer Schicht gleichmäßig auf die Oberfläche der Kugeln aufgebracht unter Bildung eines Überzugs von 50 %, bezogen auf das Gewicht des Trägers. Es wurde festgestellt, daß der Katalysator abriebsbeständig war. Der Katalysator wurde in einem  $20\text{ cm}^3$ -Fixbettreaktor verwendet zum Oxydieren von Propylen zu Acrolein unter Verwendung von Luft in einem Verhältnis von 8,9 Volumenteilen Luft pro Volumenteil Propylen. Bei einer Temperatur von  $371^\circ\text{C}$  ( $700^\circ\text{F}$ ) betrug die Umwandlung in Acrolein pro Durchgang 82,0 %. Die Umwandlung von Propylen betrug 88,1 % und die Selektivität betrug 95,5 %. Es wurde eine Exothermie von nur  $5^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{F}$ ) festgestellt. Unter Verwendung eines reinen aktiven Katalysators betrug die Exothermie normalerweise etwa  $14^\circ\text{C}$  ( $25^\circ\text{F}$ ).

Vergleichsbeispiele D und E und Beispiele 7 und 8

Wirkung des überzogenen Katalysators auf die Oxydation von  
Acrolein

Es wurde ein aktiver Katalysator der Formel  $W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$  hergestellt und zum Überziehen des oben angegebenen 2,0 bis 0,60 mm (10 bis 30 mesh)-Alundum verwendet. Das Alundum wurde bis zu einer Wasseradsorption von 75 % befeuchtet und 50 % an aktivem Katalysatormaterial, bezogen auf das Gewicht des Trägers, wurden in Form einer Schicht gleichmäßig auf die Oberfläche des Alundums aufgebracht. Der Katalysator wurde bei der Oxydation von Acrolein zu Acrylsäure in einem  $20\text{ cm}^3$ -Reaktor verwendet und dabei wurde festgestellt, daß die Exothermie weniger als die Hälfte der Exothermie betrug, die bei Verwendung des reinen aktiven Katalysatormaterials beobachtet wurde. Die Versuche wurden bei Umsetzung von Acrolein/Luft/Stickstoff/Wasser in einem Verhältnis von 1/8/2,8/8 durchgeführt. Die scheinbare Kontaktzeit betrug  $5,2 \pm 0,2$  Sekunden. In jedem Falle wurde das gesamte Acrolein umgesetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Einfluß des überzogenen Katalysators auf die Oxydation von  
Acrolein zu Acrylsäure im Vergleich zu dem reinen aktiven  
Katalysator

Beispiel	Katalysator	Temperatur in °C (°F)		
		des Bades	des Thermoele- mentes	Exothermie
Vergl.- beisp. D	100 % aktiv	260 (500)	269 (516)	9 (16)
7	überzogen	260 (500)	264 (507)	4 (7)
Vergl.- beisp. E	100 % aktiv	288 (550)	298 (568)	10 (18)
8	überzogen	288 (550)	292 (557)	4 (7)

Aus den vorstehend beschriebenen Parallelversuchen ist zu er-  
 sehen, daß bei Verwendung des überzogenen Katalysators die Exo-  
 thermie beträchtlich herabgesetzt werden konnte.

Beispiel 9

Verwendung des überzogenen Katalysators bei der oxydativen De-  
hydrierung von 2-Buten



Auf die gleiche Weise wie oben wurde ein 2,0 bis 0,84 mm (10 bis 20 mesh)-Alundum mit dem aktiven Katalysator des Beispiels 6 überzogen. Dieser Katalysator wurde in einen 20 cm<sup>3</sup>-Fixbettreaktor eingeführt und über den Katalysator wurde bei einer Badtemperatur von 371°C (700°F) eine Beschickung aus 21,9 Volumenteilen Luft pro Volumenteil 2-Buten geleitet. Die Umwandlung des 2-Butens betrug 93,7 % und die molare Umwandlung in Butadien pro Durchgang betrug 77,2 %. Die beobachtete Exothermie betrug nur 1°C (2°F). Normalerweise ist die Exothermie für diese Reaktion viel höher.

#### Beispiel 10

##### Wirkung des überzogenen Katalysators in einem großen Reaktor

Ein 2,95 m (9,5 feet) langes Rohr mit einem Durchmesser von 1,9 cm (3/4 inch) wurde mit Tabletten des in Beispiel 6 angegebenen aktiven Katalysators gefüllt. Aus dem aktiven Katalysator des Beispiels 6 wurde unter Verwendung von kugelförmigem Alundum mit einem Durchmesser von 0,32 cm (1/8 inch) ein überzogener Katalysator hergestellt unter Bildung eines Überzuges von etwa 50 Gew.-% an aktivem Katalysator, bezogen auf

das Gewicht des Trägers.

Die Umsetzung von 2-Buten zu Butadien wurde unter praktisch identischen Bedingungen bei einer Badtemperatur von  $371^{\circ}\text{C}$  ( $700^{\circ}\text{F}$ ), einem Druck von  $2,42 \text{ kg/cm}^2$  (20 psig) und bei Umwandlungen von  $94 \pm 2 \%$  durchgeführt. Das Ausgangsmaterial wurde bei Verwendung des pelletisierten aktiven Katalysators mit 15 Mol  $\text{N}_2$  pro Mol Olefin verdünnt. Die mit dem überzogenen (beschichteten) Katalysator beobachtete Exothermie betrug  $10^{\circ}\text{C}$  ( $18^{\circ}\text{F}$ ), während die Exothermie bei Verwendung des pelletisierten Katalysators  $36^{\circ}\text{C}$  ( $65^{\circ}\text{F}$ ) betrug, selbst bei Anwendung der Stickstoffverdünnung. Dies zeigt die überraschende Fähigkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren, bei exothermen Reaktionen die Exothermie zu kontrollieren.

#### Beispiel 11

#### Wirkung des überzogenen Katalysators auf die Ammoxydation von Propylen

In einem  $20 \text{ cm}^3$ -Reaktor wurde der überzogene Katalysator des Beispiels 6 für die Ammoxydation von Propylen verwendet. Die

Propylen/Luft/ $\text{NH}_3$ -Beschickung betrug 1/11,3/1,12. Es wurde kein Wasserdampf zugeführt. Die Exothermie bei Durchführung der Umsetzung bei einer Badtemperatur von  $429,5^\circ\text{C}$  ( $805^\circ\text{F}$ ) betrug  $12^\circ\text{C}$  ( $22^\circ\text{F}$ ). Die molare Umwandlung in Acrylnitril pro Durchgang betrug 68,8 % und die Umwandlung des Propylens betrug 83,6 %. Bei ähnlichen Umsetzungen mit dem reinen aktiven Katalysator oder mit normalen, auf Träger aufgetragenen Katalysatoren war eine Verdünnung durch Wasserdampf erforderlich und die Exothermie war viel höher.

Auf die gleiche Weise wie in den obigen Beispielen können andere katalytisch aktive Materialien in Form einer Schicht auf Alundumkugeln aufgebracht werden. Z.B. können aktive Katalysatoren, welche die Oxyde oder Nitrates von  $\text{FeBiPMo}$ ,  $\text{BiPMo}$ ,  $\text{SnWSbMo}$ ,  $\text{PSbMo}$ ,  $\text{SbSnWVMo}$  und  $\text{CuCrVVMo}$  enthalten, als katalytisch aktives Material verwendet werden. Wie in den obigen Beispielen angegeben, können auch andere inerte Träger als Material verwendet werden, das überzogen bzw. beschichtet wird. So können z.B. zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators Siliciumcarbid, Zirkoniumdioxid oder Titandioxid verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können

auch unter Verwendung eines Trägers mit einer anderen Größe hergestellt werden. So kann beispielsweise ein Siliciumdioxid-träger von 20 Mikron mit einem Katalysator überzogen werden, der mindestens die Oxyde von Bi und Mo enthält, und der Katalysator kann in einem katalytischen Fließbettreaktor verwendet werden. Auch kann Alundum in Form von Würfeln mit einer Kantenlänge von 1,27 cm (1/2 inch) überzogen und als Katalysator in einer exothermen Reaktion verwendet werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß er enthält bzw. besteht aus (a) einem im wesentlichen inerten Träger mit einem Durchmesser von mindestens etwa 20 Mikron mit einer äußeren Oberfläche und (b) einem Überzug aus einem katalytisch aktiven Material auf der äußeren Oberfläche des Trägers, der an der äußeren Oberfläche des Trägers fest haftet.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus dem katalytisch aktiven Material etwa 10 bis etwa 100 Gew.-% des inerten Trägers ausmacht.
3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Träger ausgewählt wird aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd, Aluminiumoxyd-Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Titandioxid und Zirkoniumdioxid.
4. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als katalytisch aktives Material ein Metalloxyd enthält.

5. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material ausgewählt wird aus der Gruppe der Oxyde der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, von V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Tl, Sn, Sb, Bi, P und As.
6. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material mindestens die Oxyde von Sb und Mo enthält.
7. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material mindestens die Oxyde von V, W und Mo enthält.
8. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material mindestens die Oxyde von Bi und Mo enthält.
9. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Träger im wesentlichen kugelförmig ist.

10. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) einen im wesentlichen inerten Träger mit einem Durchmesser von mindestens 20 Mikron mit einem Überschuß an einer Flüssigkeit in der Weise in Kontakt bringt, daß die Flüssigkeit von dem Träger adsorbiert wird unter Bildung eines feuchten (benetzten) Trägers,

b) den feuchten bzw. benetzten Träger trocknet unter Bildung eines teilweise feuchten (benetzten) Trägers, wobei der teilweise feuchte (benetzte) Träger ein solcher ist, bei dem die Flüssigkeit auf der äußeren Oberfläche des Trägers nicht sichtbar ist, der jedoch mindestens etwas adsorbierte Flüssigkeit enthält,

c) den teilweise feuchten (benetzten) Träger mit einem Pulver aus einem katalytisch aktiven Material mit einer Partikelgröße von weniger als etwa 500 Mikron in Kontakt bringt und

d) die Mischung aus dem teilweise feuchten (benetzten) Träger und dem katalytisch aktiven Material langsam rührt

(bewegt) unter Bildung eines Trägers mit einem stark daran haftenden Überzug aus dem katalytisch aktiven Material.

11. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) einen im wesentlichen inerten Träger mit einem Durchmesser von mindestens 20 Mikron mit einer abgemessenen Menge einer Flüssigkeit in Kontakt bringt zur Herstellung eines teilweise befeuchteten Trägers; wobei es sich bei dem teilweise befeuchteten Träger um einen solchen handelt, auf dessen äußerer Oberfläche die Flüssigkeit nicht sichtbar ist, an dem jedoch mindestens etwas Flüssigkeit adsorbiert ist,

b) den teilweise feuchten Träger mit einem Pulver aus einem katalytisch aktiven Material mit einer Partikelgröße von weniger als etwa 500 Mikron in Kontakt bringt und

c) die Mischung aus dem teilweise feuchten Träger und dem katalytisch aktiven Material langsam rührt unter Bildung



eines Trägers mit einem stark daran haftenden Überzug aus dem katalytisch aktiven Material.

12. Verfahren zur Oxydation, Ammoxydation oder oxydativen Dehydrierung eines Olefins mit 3 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen oder von Butadien, bei dem man das Olefin oder Butadien, Luft und ggf. Ammoniak mit einem für die gewünschte Umsetzung brauchbaren Oxydationskatalysator in Kontakt bringt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators nach den Ansprüchen 1 bis 9 durchführt, wobei der Oxydationskatalysator das katalytisch aktive Material ist.

- . -

22  
L erseite

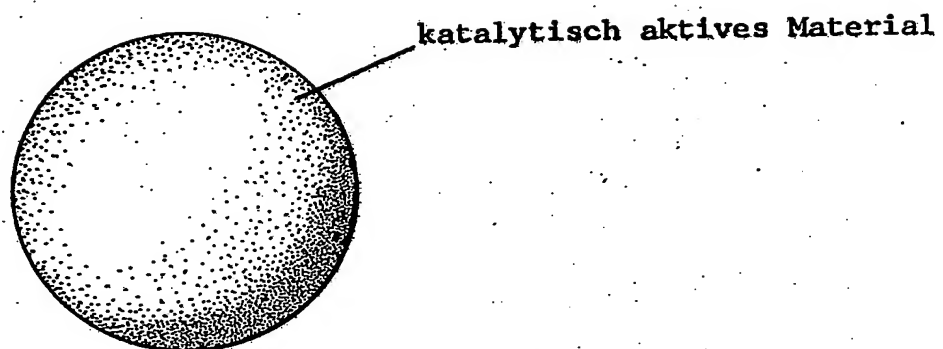


FIG. 1

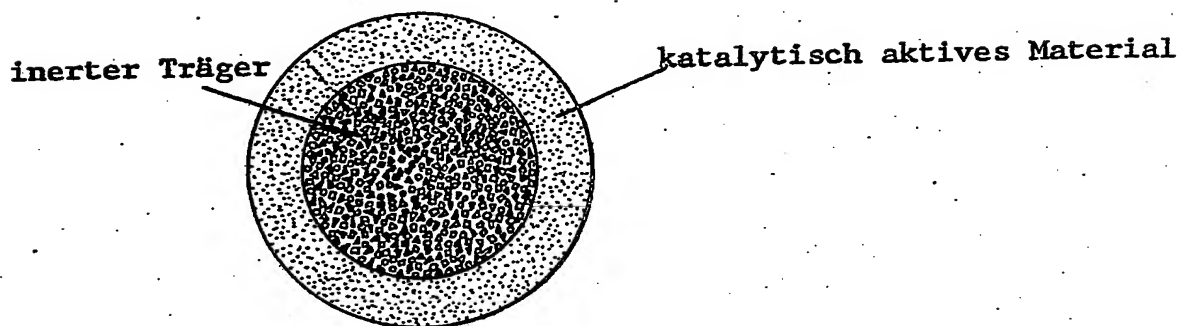


FIG. 2

12g 11-06 AT:11.10.73 OT:18.4.74